



血指纹检测技术研究进展

彭迪^{1,2*}, 张子敏¹, 张永红^{3*}

1. 刑事科学技术重庆市高校重点实验室, 西南政法大学刑事侦查学院, 重庆 401120

2. 智慧司法教育部工程研究中心, 重庆 401120

3. 重庆医科大学药学院, 药物代谢重庆市重点实验室, 重庆 400016

*通讯作者, E-mail: pengdi@swupl.edu.cn; zhyvonne26@cqmu.edu.cn

收稿日期: 2024-01-27; 接受日期: 2024-04-16; 网络版发表日期: 2024-07-02

国家自然科学基金(编号: 22176020, 32072262)、重庆市教育委员会重大科技项目(编号: KJZD-M202300302)、重庆市技术创新与应用发展专项社发领域重点项目(编号: CSTB2022TIAD-KPX0109)、重庆市自然科学基金(编号: cstc2021jcyj-msxmX0713)和重庆市高校创新研究群体项目(编号: CXQT21033)和西南政法大学校级科研项目(编号: 2018XZQN-33)资助

摘要 血指纹作为犯罪现场的常见证据之一, 在人身认定、现场重建和案件侦破等方面发挥着重要作用. 近年来, 随着血指纹检测与新型试剂、先进材料及现代分析、免疫技术等深度结合, 血指纹检测技术的灵敏度、特异性、对比度与适用性不断提高, 并在内源性和外源性指印成分分析、DNA兼容性研究以及指印遗留时间推断等方面取得了较大突破. 本文主要总结了近年来国内外血指纹检测技术的相关研究进展, 包括基于血红素催化、蛋白质染色和氨基酸反应的常规化学检测试剂和基于新材料、新设备的新兴检测技术方法, 并简要评析了各方法的优劣之处, 最后对现有技术所面临的挑战及发展前景进行了展望, 以期为该领域的研究人员和实践者提供参考借鉴.

关键词 血红素催化试剂, 蛋白质染色试剂, 纳米材料, 高光谱成像技术, 血指纹, 法庭科学

1 引言

指印证据因其具有人各不同、终身不变和认定人身的特点, 故素有“证据之王”的美誉. 血指纹以血液为中介转移物, 是刑事案件中常见的痕迹物证之一, 且高发于恶性犯罪现场, 可用于个体识别及案件事实还原, 其检测技术的优化与革新对于相关案件的侦破具有重要意义.

血液是一种液体结缔组织, 其由血浆、血细胞和血小板组成. 红细胞是血细胞的主要成分, 含有一种名为血红蛋白的富铁蛋白, 其约占红细胞含量的95%.

血红蛋白中的血红素基团、血液中的大分子蛋白质与小分子游离氨基酸是血指纹检测的主要靶定物.

司法实践中, 血指纹可分为潜在指印与可见指印两类. 一方面, 在血迹遗留量少、血液稀释度高、遗留时间较长等因素影响下, 易导致血指纹浅淡模糊甚至肉眼不可见, 从而形成血潜指印, 需要通过特定方法提升其纹线能见度; 另一方面, 因遗留客体背景花纹复杂、背景色较深而导致血指纹清晰度差、无法达到同一认定要求等情况下, 亦有必要增强部分可见血指纹的对比度. 此外, 现有的部分常规血指纹检测方法还存在假阳/阴性、生物毒性、遗传物质破坏性以

引用格式: Peng D, Zhang Z, Zhang Y. Research progress in techniques of blood fingerprint detection. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 2532–2546, doi: 10.1360/SSC-2024-0019

及易导致纹线扩散模糊等缺陷, 为案件侦办和法庭认定带来诸多难题.

近年来, 随着研究者将纳米技术^[1,2]、荧光材料^[3,4]、光谱成像^[5,6]、电化学技术^[7,8]、免疫技术^[9,10]等逐步引入指纹检测领域, 汗潜指纹检测技术迅速发展, 其灵敏度、对比度、选择性及适用性持续提升. 与此同时, 为解决血痕的检测问题, 各国法庭科学工作者皆对血迹的检测方法进行了研究与探索. 但迄今为止, 大量评述性报道均聚焦于现场汗潜指纹的研究进展, 而鲜有学者就2011年后的血指纹检测技术的研究近况进行系统性梳理与评价^[11,12].

基于此, 本文对近十余年来基于血红素催化、蛋白质染色和氨基酸反应的常规检测试剂的发展近况进行了概述, 并对基于新材料、新设备等其他血指纹检测方法的研究进展进行了梳理. 此外, 本文亦探讨了血指纹检测技术所涉及的一些关键性问题, 包括试剂假阳性/假阴性、遗传物质兼容性、遗留物化学成分分析和遗留时间推断等, 且对未来血指纹检测技术的发展趋势进行了展望.

2 常规检测试剂

目前, 司法实践中检测血指纹的手段仍以传统血指纹检测技术为主, 如血红素催化方法、蛋白质染色方法与氨基酸反应方法等. 这类检测方法在适用性、特异性、显现效果、遗传物质兼容性等方面各有优劣.

一方面, 由于血液中的蛋白质含量丰富, 故蛋白质染色试剂的灵敏度较高, 其应用范围更为宽泛; 另一方面, 鉴于血红蛋白通常比人体其他蛋白质稳定性更强, 因而血红素催化试剂在陈旧血指纹检测方面效果更佳, 且其检测特异性优于其他两类试剂.

2.1 血红素催化类试剂

该类显现方法主要依赖于血红素基团中过氧化物酶(CAT)的催化功能. 血红蛋白由4个蛋白质单位组成, 每个单位包括一个血红素基团. 血红素基团由一个扁平的卟啉环和一个共轭的Fe(II)组成. 血液离开人体后, 血红素中的Fe(II)逐渐被氧化成Fe(III), 同时血红蛋白转化为高铁血红蛋白. 高铁血红蛋白中的铁离子在过氧化氢共存的情况下催化氧化反应, 还原性试剂

被氧化后实现显色或荧光, 从而达到纹线增强目的. 同时, 在过氧化氢弱酸性环境下, 过渡态的Fe(III)-OH被还原为Fe(II), 从而形成血红素的催化循环过程^[13](图1).

目前常见的血红素催化试剂包括苯胺类与联苯胺类化合物、鲁米诺、白结晶紫以及相关替代试剂等. 然而, 传统血红素催化类方法仍存在一些缺陷: 一是试剂可能与杂质反应产生假阳性^[14,15], 如重金属离子、化学氧化剂、动物血液中的过氧化氢酶与部分植物中的植物氧化酶, 都可能影响血痕检测结果的可靠性. 二是部分还原试剂具有一定生物毒性, 不利于相关人员长期接触及广泛适用. 因此, 近年来针对该类方法的研究着重于避免试剂与反应物的假阳性/假阴性反应, 并致力于研发低毒替代品和新型固定剂.

2.1.1 联苯胺和苯胺类化合物

1904年, Adler等^[16]发现联苯胺与血液反应时会生成蓝色物质, 此后联苯胺类化合物被普遍应用于血痕检测. 鉴于联苯胺的强致癌作用, Holland等^[17]在1974年合成了安全性更高的四甲基联苯胺(TMB)作为联苯胺的替代品. 而后, 为避免试剂与植物过氧化物酶的交叉反应产生假阳性结果, 二氨基联苯胺(DAB)作为联苯胺和TMB的替代品逐渐为人所知^[15]. DAB反应所需的较高pH值会抑制其与蔬菜过氧化物酶发生反应, 且DAB不与铁或铁锈反应导致假阳性, 因此可作为血痕检测的高特异性替代物.

苯胺类化合物主要以邻苯二胺(OPD)和对苯二胺(PPD)为代表. 相较于DAB, OPD和PPD的生物毒性进一步降低. Caldwell等^[18]的研究表明, 在血指纹检测方面, OPD在pH值为5.4的纸张表面和pH值为7.4的玻璃表面显现效果较好. 2018年, Oliver等^[19]指出, 不同pH值下OPD溶液的效果差异微乎其微, 该团队亦发现OPD可用于检测90天内的陈旧血指纹与潜指纹.

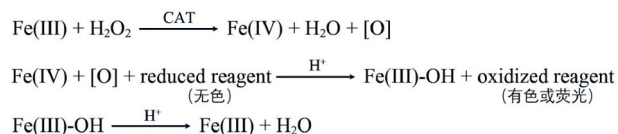


图1 血红素催化试剂的显现流程简化图

Figure 1 Schematic diagram of the appearance process of haem catalytic reagent.

2.1.2 鲁米诺

鲁米诺又名发光氨, 是血痕检测的常规方法, 与血液反应产生蓝绿色荧光. 2012年, Passi等^[20]指出, 鲁米诺对检测血型抗原的种属试验和洗脱方法无破坏性, 对随后的PCR分型也几乎未造成影响. 在另一项研究中, Farrugia等^[21]发现在实验所选用的各类试剂中, 鲁米诺是唯一能检测所有织物基底上血痕的试剂, 且其可视化程序无需完全的避光条件. 而后, Munro等^[22]研究表明, 应用海藻酸盐处理垂直物面和乳化涂料, 能够有效防止鲁米诺处理后血迹的垂直扩散以及犯罪现场其他化学品或溶剂的污染.

然而, 鲁米诺试剂的缺陷也不能忽视: 首先, 鲁米诺的抗干扰性较差, 其诱导发光反应易受多种物质影响与阻断, 包括一些抗氧化剂或含铁试剂、辣根过氧化物和家用漂白剂^[14]; 其次, 该试剂不具有蛋白质固定功能, 在无孔表面重复应用时可能导致纹线细节扩散^[13]; 此外, 在检测暴露于热、水、火或烟灰中的血迹时, 鲁米诺可能产生假阴性结果^[23]. 2020年, Streeting等^[24]报道了商用鲁米诺试剂盒对血液确定性实验可能造成的假阴性结果, 这一现象可能会对后续DNA分析造成影响.

2.1.3 白结晶紫

白结晶紫(LCV)也称无色结晶紫, 其反应产物呈紫色, 可用于检测浅色基底上的血指印. 然而, Fox等^[25]发现LCV会降低血液RNA图谱的检测效率. 此外, 使用LCV处理血指印时易产生气泡、破坏血指印的细节和特征. 为此, McCarthy等^[26]在LCV中添加5-磺基水杨酸(SSA)作为血迹中蛋白质的固定剂, 成功提升LCV产生和激发荧光的效果.

在另一项研究中, Praska等^[27]通过采用LCV等试剂对被血液污染的汗潜指印进行测试, 发现汗潜指印会被血液检测试剂可视化, 从而导致汗潜指印被误认为血指印. 该团队亦指出, 只有在化学显影程序之前才有分辨出伪血指印的可能性.

2.1.4 其他

血红素催化类试剂还包括2,2'-联氮双(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)二铵盐(ABTS)、无色孔雀石绿(LMG)和荧光素(Fluorescein)等. ABTS是DAB的非致癌替代

物, 其与血液发生反应生成亮绿色产物, 在部分有色基底上具有优势^[28], 可用于显现深色背景基底上的血指印, 但其生产成本偏高. LMG和荧光素的可视化效果较差、应用范围有限, 故两者的研究报道相对较少. 例如, Farrugia等^[29]的研究表明, 用LMG处理牛仔、皮革等深色织物上的血指印时, 图像对比度较低; 荧光素对浅色织物上血指印的显现效果较差, 且在尼龙、涤纶、白棉和有花纹的棉织品上皆观察到背景染色, 对指印荧光造成干扰. 此外, Pereira^[30]在比较了常规试剂对于无孔和多孔表面上血指印的适用性后, 指出LMG和LCV在一系列化学试剂中效果较差.

近来, Lee等^[31]发现, 在1% (v/v)的过氧化氢溶液(AHP)中加入1 mol/L HCl和2% (w/v) 5-磺基水杨酸(SSA), 所形成的混合物可导致血液荧光. 该混合物由505 nm辐射诱导, SSA作为血液固定剂, 所处理的血指印与血鞋印可在黑色多孔和无孔表面上产生超过2个月的荧光(图2).

2.2 蛋白质染色类试剂

司法实践中所使用的蛋白质染色试剂多为酸性有机染料, 这类染料大多数含有磺酸盐基团和钠盐, 少数含有羧基. 在溶液中, 大分子蛋白质因水解而整体携带正电荷, 酸性染料则整体携带负电荷, 血液中的蛋白质通过离子键吸附酸性染料中的阴离子, 与此同时, 部分蛋白质染料中的磺酸基还可能与蛋白质发生反应并生成复合盐^[12]; 此外, 氢键、范德华力和其他物理相互作用力亦可能对染料与蛋白质分子间的亲和力造成影响^[32], 从而使浅淡的血指印及潜血指印呈现出试剂的颜色或产生荧光(图3).

常见的蛋白质染色试剂包括氨基黑、考马斯亮蓝、匈牙利红、酸性黄7等生物染料. 这些染料一般根据颜色得名, 其中考马斯亮蓝和酸性黄7可激发出荧光, 而氨基黑和匈牙利红则不产生荧光.

2.2.1 氨基黑

氨基黑(AB)又名酸性黑, 酸性条件下, 氨基黑试剂中的磺酸基与蛋白质反应构成复合盐, 将血指印染色为蓝黑色, 因此其通常不适用于深色基底.

2015年, Hong等^[33]测试并比较了AB、LCV和匈牙利红对血指印的检测性能, 证实AB显影方法具有较高的灵敏度, 是热敏纸表面的最佳检测试剂, 可清晰显

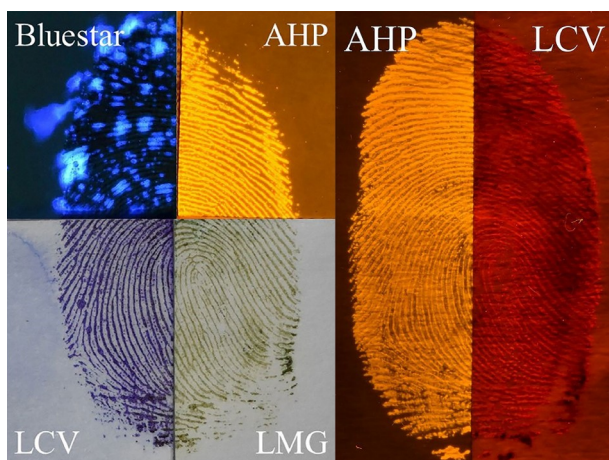


图 2 左: 蓝星、AHP、LCV、LMG增强血液指纹的结果; 右: AHP和LCV的光致发光诱导的显现效果(505 nm)^[31] (网络版彩图)

Figure 2 Left: Results of enhancement of fingerprints in blood with Bluestar, AHP, LCV and LMG. Right: The result of comparing the photoluminescence-induced ability of AHP and LCV using a splitted fingerprint in blood (505 nm) ^[31] (color online).

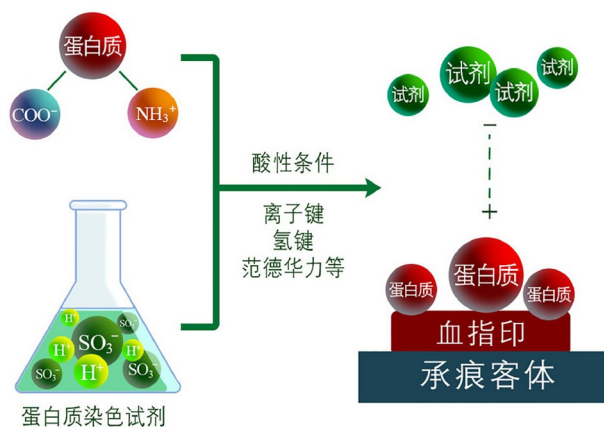


图 3 蛋白质染色试剂的血指纹增强过程示意图(网络版彩图)

Figure 3 Schematic diagram of blood fingerprint enhancement process of protein staining reagent (color online).

现经1:80稀释的血指纹细节。随后, Bentolila等^[34]为解决织物上血指纹的显现难题, 采用了海藻酸盐凝胶对血痕进行了预处理, 结果表明经海藻酸盐处理的显现效果优于单独使用AB的显现效果。

然而, 有研究指出AB方法会降低mRNA的回收率, 这对后续的图谱分析有一定的负面影响^[25]。直至2021年, Harush-Brosh等^[35]发现, 虽然AB选择性地抑制了血液中的DNA表达, 但这种抑制效应对痕量接触DNA

的影响并不明显, 进而使DNA混合物中主要DNA的可检比率大幅提升。这一研究表明, AB可以在原本没有纹线细节的血液污染指印(通常被视为“死证据”)中解析出嫌疑人的接触DNA谱。该意外发现为现场血痕的接触DNA检测提供了新思路。

2.2.2 考马斯亮蓝

考马斯亮蓝又称酸性蓝83, 其与蛋白质反应呈现出亮蓝色, 是生物学领域常见的蛋白质染色试剂, 其具有较高的灵敏度, 可用于检测稀释血痕。2014年, Mattson等^[36]比较了5种检测试剂的性能, 发现考马斯亮蓝对于多孔和无孔表面稀释率为1/25的稀释血指印检测效果最佳, 且其对于瓷砖表面稀释率高达1/125倍的血指印同样具有增强效果。然而, Tsai等^[37]研究表明, 考马斯亮蓝对遗传物质存在一定的生物毒性, 故不推荐使用该试剂处理后续需要进行STR分析的多孔表面指印。

2.2.3 匈牙利红

20世纪90年代, 荷兰CHEMZIS课题组获得了Miskolc(匈牙利城市)警方使用的蛋白质染色试剂, 但他们未被告知溶液成分, 便将之命名为匈牙利红, 后来该溶液被证实为酸性品红, 又称酸性复红或酸性紫19。

普遍认为, 匈牙利红在光滑表面和无孔表面上的显现效果优于多孔表面及半多孔表面, 可有效增强浅色非渗透性客体上的血痕。例如, 2017年, Corcoran^[38]的研究证明, 匈牙利红对玻璃和金属基底上的血指印细节图案显现效果良好。然而, 该试剂检测血指印的灵敏度较低, 不适用于显现稀释血痕。2019年, Petreitei^[39]比较了AB和匈牙利红对水稀释型血指印的检测能力差异, 结果显示, 匈牙利红对于稀释血迹的检测效果较差, 即使1:1的稀释比下也仅能显现模糊的指纹轮廓。

2.2.4 酸性黄7

在弱酸性条件下, 酸性黄7与血液中的蛋白质反应, 所生成的复合物在440 nm波长的光源激发下可产生黄色荧光。基于其较为突出的荧光特性, 酸性黄7通常比其他非荧光蛋白质染色试剂具有更高的检测灵敏度与更好的可视化效果, 是苯并蒽黄染料的良好替代品。

2013年, Farrugia等^[21]通过设计实验对不同试剂对织物基底上血指纹的显现性能进行比较, 结果表明, 酸性黄7对黑棉、涤纶和尼龙表面的血指纹具有卓越的增强效果. 随后, Pereira^[30]经一系列验证实验, 得出酸性黄7是无孔表面血指纹的最佳检测试剂的结论, 因为在众多血液检测试剂中, 只有酸性黄7能够可视化至第3级的指印细节. 同年, Mattson等^[36]在所进行的研究中也指出酸性黄7可以有效显现瓷砖上1:125稀释的潜在血指纹, 这表明该试剂具有较高的显影灵敏度.

2.2.5 其他

苯并蒽黄(benzoxanthene yellow)具有一定的荧光性, 多用于检测无孔表面的血指纹, 但该染料具有一定生物毒性, 目前其相关研究或实践应用较少. Crowle双重染料具有较高的灵敏度, 但据Frégeau等^[40]报道, 当指印长时间暴露于Crowle双重染料或匈牙利红时, 可能导致STR扩增效率降低.

Lac染料是Chingthongkham等^[41]于2020年提出的一种新型蛋白质染色试剂. 该天然染料从昆虫分泌物中提取, 具有成本低、安全性高的优势. 实验采用2%的5-磺基水杨酸(SSA)固定血指纹样品. 结果表明, Lac染料可作为无孔表面AB等化学试剂的可行替代品(图4).

2.3 氨基酸反应类试剂

血液中的血红蛋白本质上便是多种氨基酸组合而成的高分子化合物, 此外, 一些游离氨基酸也是指印残留物的主要活性化学物质. 迄今为止, 用于血指纹检测的氨基酸反应试剂主要以茚三酮及其类似物为代表. 在反应机制上, 氨基酸反应试剂通过与血液中的氨基酸发生化学反应, 来自蛋白质和肽上的末端氨基或血浆中的游离氨基酸提供氮原子, 桥接形成原始试剂的脱氧分子, 反应产物具有明显的颜色或强烈的荧光(图5).

2.3.1 茚三酮

自1954年人们发现茚三酮在指印检测领域的价值后, 国内外学者在茚三酮试剂的配方、茚三酮同系物等方面进行不断的研究与探索, 衍生出如5-甲基茚三酮、5-二甲基氨基茚三酮、5-甲氧基茚三酮等化合物, 但皆未取得突破性进展. 直至2014年, 为进一步提

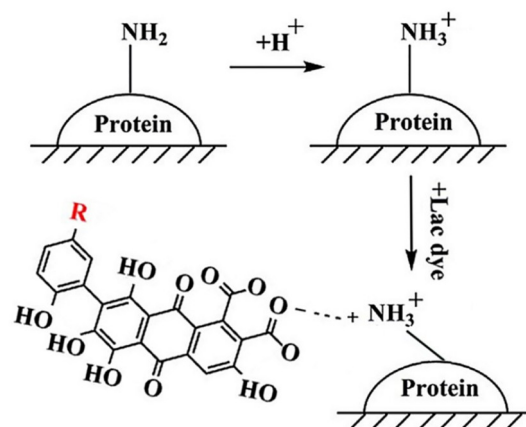


图4 Lac染色过程示意图^[41] (网络版彩图)

Figure 4 Purposed of bloody fingerprint stained with Lac dye ^[41] (color online).

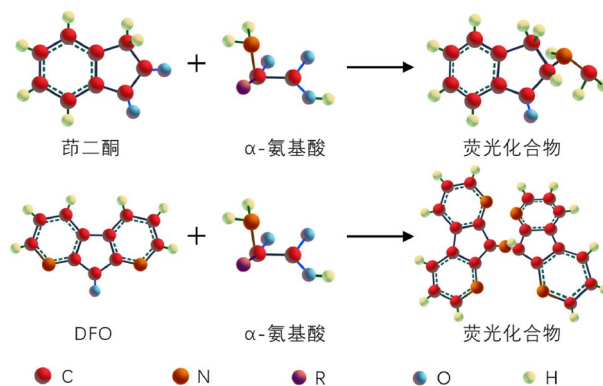


图5 茚二酮及DFO的氨基酸反应过程示意图(网络版彩图)

Figure 5 Schematic diagram of amino acid reaction process of indanedione and DFO (color online).

高茚三酮试剂的检测灵敏度, Yang等^[42]将茚三酮作为显影剂, 制备了一系列新型指纹显影膜. 这种固体介质的茚三酮膜能够显现皮革、玻璃等非渗透性客体表面的血指纹, 拓宽了传统茚三酮显现方法的适用范围, 且在显现过程中不造成背景染色, 避免了传统方法中可能出现的纹线扩散现象. 此外, 该茚三酮显影膜灵敏度更高, 对多孔和无孔材料上的潜指印的最低检测限度可达到0.1 mg/L氨基酸, 能够检测25% (v/v)稀释的潜血指纹.

2.3.2 茚二酮

作为茚三酮的一种高灵敏度替代试剂, 茚二酮

(IND)主要适用于渗透性客体表面的指纹成像, 其与氨基酸反应生成粉红色物质, 产物在蓝绿光激发下能够发出强烈的黄橙色荧光。

2015年, Mangle等^[43]探索了1,2-茛二酮-ZnCl₂ (IND-Zn)的反应活性和处理顺序问题, 发现在使用茛三酮显现指纹前先进行IND-Zn处理, 可以削弱底物和氨基酸间的氢键或静电相互作用力, 从而提升指纹残基中氨基酸的利用率与反应效率。而后, Lin等^[44]证实, 采用茛二酮或茛三酮方法处理多孔基底表面的血指纹对后期的DNA分型无显著影响。2021年, Kim等^[45]比较了聚乙烯吡咯烷酮和茛二酮的混合物(PVP-IND)与AB水溶液对热敏纸表面血指纹的检测性能。实验表明, PVP-IND对稀释血液中的指纹检测效果更好; 而对于未稀释血液中的指纹, AB水溶液的效果优于PVP-IND, 这一差异可能归因于PVP与血液中氨基酸反应所导致的纹线扩散。

2.3.3 DFO

1,8-二氮-9-茛酮(DFO)是一类具有高荧光性的茛三酮类似物, 其与氨基酸反应呈洋红色。

在遗传物质兼容性方面, Laurin等^[46]的研究证实茛三酮、1,2-茛二酮-ZnCl₂和DFO对后续DNA回收不存在抑制或阻断作用。在适用性方面, Pereira^[30]通过比较不同试剂在特定类型表面对血指纹和鞋印的显现性能, 发现茛三酮和DFO在多孔表面上的检测效果最佳。此外, 2018年, Chen等^[47]的研究表明, 在纸类客体表面茛二酮对血液含量较高的新鲜血潜指纹的显现效果普遍优于DFO试剂; 而DFO对于画报、报纸、格线稿纸表面的新鲜少量血潜指纹效果较好, 且在陈旧血指纹显现方面存在一定优势。

3 新兴检测材料

上述常规化学试剂虽已展现出较好的血指纹检测性能, 但其依然存在部分试剂生物毒性高、色泽选择单一、荧光性较弱、显色过程副反应多等问题。为摆脱上述传统试剂的固有缺陷, 部分研究者开始重视各类纳米材料、荧光技术在血指纹检测方面的优势, 力求开发毒性更小、特异性更强、显现性能更优异、生物相容性更高的血痕检测方案。

3.1 无机纳米材料

21世纪以来, 纳米成像技术迅猛发展, 已逐渐成为最具发展潜力的指纹检测手段之一, 金属及其氧化物、半导体纳米晶体、碳点、稀土材料、贵金属纳米团簇等皆可作为指纹显影剂的有效成分来源。研究人员可通过表面功能化修饰来赋予无机纳米材料特殊性质与特定功能, 从而使其具有较为突出的对比度、灵敏度和选择性优势; 同时, 由于纳米材料具有极大的表面能及表面活性, 能够与被吸附的指纹残留物, 如微量蛋白、氨基酸等以范德华力、静电作用、疏水作用等形式相互作用^[1,12], 故而此类试剂通常也具备良好的指纹吸附性能, 在血指纹检测领域拥有广阔的发展前景。

3.1.1 无机非荧光纳米材料

有关无机粉末用于显现血指纹的最早研究可追溯至2003年。Bergeron^[48]报道过一种二氧化钛和甲醇制剂, 该制剂无需固定剂, 可作为检测深色基质表面指纹的补充试剂, 能够显现出白色的三级纹线细节, 且不造成背景污染。此后, 纳米二氧化钛作为一种新型小颗粒试剂曾多次被举荐为深色表面改善血指纹细节特征清晰度和对比度的有效方法^[49,50]。然而, 有研究^[51]指出纳米二氧化钛颗粒可能会损耗指纹中回收的DNA数量, 不利于后续的遗传物质分析。

为适应不同客体背景色的需要, Peng等^[52,53]借助水溶液阳离子表面活性剂, 相继合成了以绿色纳米颜料Co₂TiO₄、黄色纳米颜料Cr_{0.1}Sb_{0.1}Ti_{0.8}O₂为显色剂的血指纹小颗粒悬浮液(SPR)检测试剂。机理研究表明, 该试剂通过静电作用、疏水作用和物理吸附等与血红蛋白发生特异性结合, 灵敏度较高, 能够清晰地可视化血指纹三级特征, 且对遗留时间长达3~6个月的血痕依然有效。由于无机颜料的色彩选择面宽, 故该类材料有望成为便捷、高效和高适用性的血指纹检测方法。

此外, Meng等^[54]基于单分散二氧化硅纳米颗粒(MSNs)悬浮液开发了一种血指纹成像方法。MSNs对血液中的蛋白质分子具有固有亲和力, 由于光子晶体效应, 该材料无需荧光探针或表面修饰, 便能显现出清晰的纹线细节。此外, 该方法可检测黑色塑料袋表面遗留时间长达30天的血指纹, 具备较高的灵敏度。近来, Nthwane等^[55]还报道了TiO₂涂层的高表面积和

强吸附能力, 该方法能够高效去除水中的 Pb^{2+} , 且其生成物纳米复合材料 $\text{Pb}^{2+}\text{-MC/TiO}_2$ 亦能进一步重复应用于潜血指纹的快速检测。

3.1.2 无机荧光纳米材料

荧光纳米材料在紫外或近红外光激发下能够产生强烈荧光, 根据这一特性制作而成的显影剂能够有效提升指印乳突纹线质量, 避免部分基底背景色的干扰。2009年, Becue等^[56]首次将无机荧光纳米材料——高荧光碲化镉量子点(CdTe QDs)引入血指纹检测领域。该材料在不含表面活性剂或有机溶剂的水溶液中对血红蛋白具有较强的亲和力, 其在无孔和半多孔表面上的检测效果甚至能与酸性黄7染料相媲美。考虑到镉的安全问题, 2013年, Moret等^[57]在此基础上进一步研发了掺铜的硫化锌量子点(ZnS:Cu)。 ZnS:Cu 量子点成本较低, 在紫外照射条件下产生蓝绿色荧光, 且在血指纹检测方面的效果优于酸性黄7, 是镉基量子点的有效替代品。

然而, 当前量子点技术在实际应用中依旧存在难以忽视的弊端, 包括衬底物自身荧光引起的高背景干扰、对操作者的皮肤和眼睛的光损伤以及量子点的固有毒性等, 这些缺陷导致量子点技术在血指纹检测领域难以实现长期广泛适用。

与量子点通常仅被紫外光激发不同, 上转换纳米磷光体(UCNPs)是典型的近红外光(NIR)诱导荧光材料, 通常被用于汗潜指印的无背景成像^[58,59]。基于NIR激发的UCNPs成像技术能够有效检测各类案件中的汗潜指印和血指印, 其具备较高的灵敏度、对比度与安全性, 对操作人员危害较小; 同时, NIR区域的辐射能量较低, 无法激发底物的自身荧光, 能够有效减少血指印检测过程中基底背景的荧光干扰。近年来, 不少学者也将UCNPs的相关研究扩展到了血指纹检测领域。例如, Li等^[60]报道了 Nd^{3+} 致敏的 $\text{NaYbF}_4\text{:Tm@NaYF}_4\text{:Yb@NaNdF}_4\text{:Yb}$ 分级结构纳米颗粒的设计和合成, 并采用这些亲水性纳米颗粒实现了汗潜指印和血指印的可视化。该纳米颗粒由808 nm的光激发, 对血液的热损伤较小, 可在NIR区域检测出高分辨率的指印纹线(图6), 其灵敏度优于酸性黄7染料。无独有偶, 另一团队^[61]采用粉末法分析了 $\text{NaYF}_4\text{:Yb}$ 、Er、Gd UCNPs对8类不同基底表面血指印的检测性能。研究表明, 与酸性黄7相比, UCNPs在所有测试基底上都展现出更为

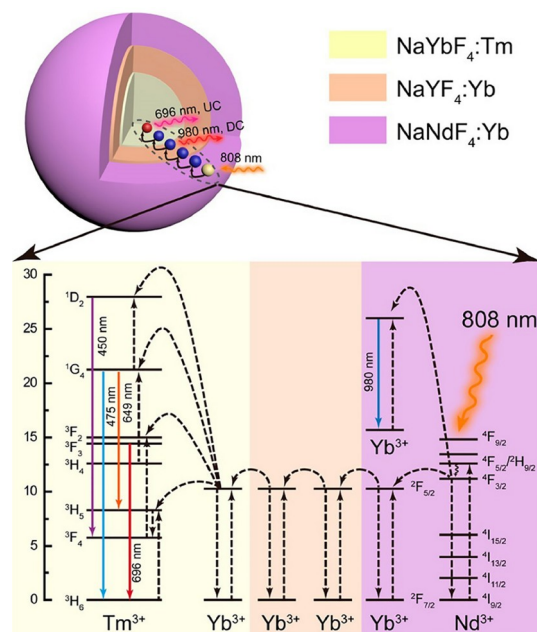


图6 用于双模NIR发射的 $\text{NaYbF}_4\text{:Tm@NaYF}_4\text{:Yb@NaNdF}_4\text{:Yb(CSS)}$ 纳米颗粒的示意图(上)和808 nm激发的能级图(下)^[60] (网络版彩图)

Figure 6 Schematic design (top) and energy-level diagram (bottom) of $\text{NaYbF}_4\text{:Tm@NaYF}_4\text{:Yb@NaNdF}_4\text{:Yb(CSS)}$ nanoparticle for dual modes of NIR emission under 808 nm excitation ^[60] (color online).

优越的显现效果。

3.2 有机材料

有机荧光材料通常为含有 π 共轭体系的芳香族有机分子。通过合理设计分子成分结构, 可赋予有机材料优异的光学性能。此外, 有机材料表面的丰富官能团能够为指印残留物提供更多作用位点, 从而提升检测灵敏度。然而, 传统荧光材料通常在稀溶液中或单分子状态下才能表现出较好的荧光性能, 一旦其成为固态或高浓度聚集, 便可能导致聚集诱导猝灭效应(ACQ), 造成荧光强度减弱和纹线模糊, 如香豆素、罗丹明6G和罗丹明B等。为解决这一问题, 聚集诱导发射发光体(AIEgens)和共轭聚电解质(CPEs)等新兴有机荧光材料被相继引入血指纹检测领域, 并展现出灵敏度、选择性和DNA兼容性等方面的优势。

3.2.1 有机荧光共聚物

2017年, Malik等^[62]研发了一种聚集诱导发射增强活性分子基阳离子新型共聚物(PFTPEBT-MI), 该CPE

分子和指纹组分之间存在较强的静电作用和疏水作用,能够牢牢附着在指纹残留物上,并以高分辨率显现各种基底表面的纹线图案.该方法快速、简便,不受血液及其成分的干扰,除显现普通汗潜指印外,亦能够可视化被血液浸润的汗潜指印.

2021年, Fan等^[63]合成了一种由两性聚(对亚苯乙炔撑)组成的荧光氨基功能化共轭聚合物,其每个重复单元由两个质子化的初级氨基和两个十二烷基氨基酯基团组成(PPEOR-NH₃⁺).基于聚合物和血液成分、基底之间的相互作用,以及其对血液的轻微荧光猝灭可实现指印显现;同时,质子化伯氨基的引入提供了血浆蛋白中游离羧基的相互作用位点,具有较强的稳定性和抗溶剂洗涤性(图7).此外,该方法的显现介质棉垫可重复使用,且对纹线细节、底物和DNA残基的污染更少^[64].

随后, Zhang等^[65]合成了一种新型阳离子共轭荧光聚合物(PPETE-NMe₃⁺),并将其溶解在*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中,该显影溶液基于蛋白质与聚合物间静电、疏水作用等微弱物理相互作用,能够有效显现非多孔表面上的汗液指印和血指印.

3.2.2 非共聚物有机材料

除上述荧光共聚物材料外,近来另一类名为吡啶染料(benzazole dye)的有机荧光材料也被用于血指印检测.作为吡咯类化合物,吡啶以其优异的光物理性质而闻名,如强荧光与大斯托克斯位移等.2016年,

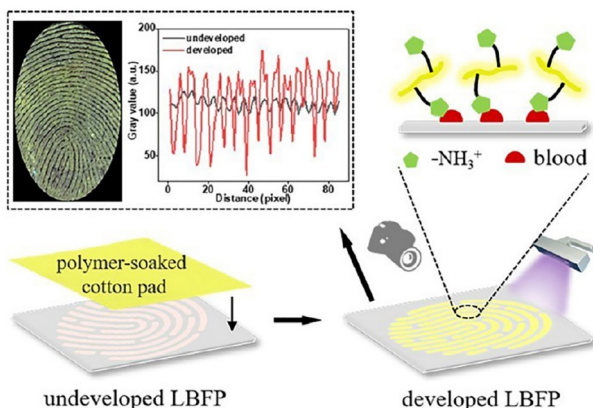


图7 荧光氨基功能化共轭聚合物显现流程图^[63] (网络版彩图)

Figure 7 The flow chart of fluorescent conjugated polymer ^[63] (color online).

Barros等^[66]合成了三种吡啶基染料,用于检测不同胶带表面的汗潜指印,具有较高的选择性.而后,该团队成功将这类吡啶染料的应用扩展到血指印检测领域^[67,68].他们通过设置吡啶、AB和鲁米诺的比较实验,证实了在稀释血痕检测方面,浓度为0.001% (v/v)的吡啶染料和AB的检测灵敏度相当,且两者的灵敏度均优于鲁米诺试剂. Barros等认为,染料可能是基于指印组分和染料磺酸基团间的化学反应或静电吸附作用而实现血指印成像,但其详细机制仍在研究过程中.

2019年, Wang等^[69]构建了基于四苯乙烯(TPE)的荧光探针.该探针的分子中含有马来酰亚胺(maleimide, MI)结构,能够与血清白蛋白发生点击反应,释放出游离磷,以“开启”荧光.这种TPE-MI比传统或类似结构的AIEgens具有更好的光物理性质,能够实现高分辨率、高对比度的潜血指印成像,在可视化效果上优于鲁米诺试剂,且能够检测各类基底表面的陈旧血痕.此外,得益于温和、无催化剂的硫醇-烯点击反应,该方法具有较好的DNA兼容性.

此外, Li等^[70]于2023研发了一种非荧光的有机指印检测材料.该团队通过多巴胺自聚合制备了一种环保高效的指印检测试剂——仿生聚多巴胺纳米球(PDA NSs).该材料被证明具有优良的生物相容性和可降解性,其表面丰富的邻苯二酚、胺官能团能与指纹残基以氢键、范德华力及静电相互作用等键合,从而牢固地黏附在血指印纹线上,最终实现潜血指印与汗潜指印的可视化(图8).

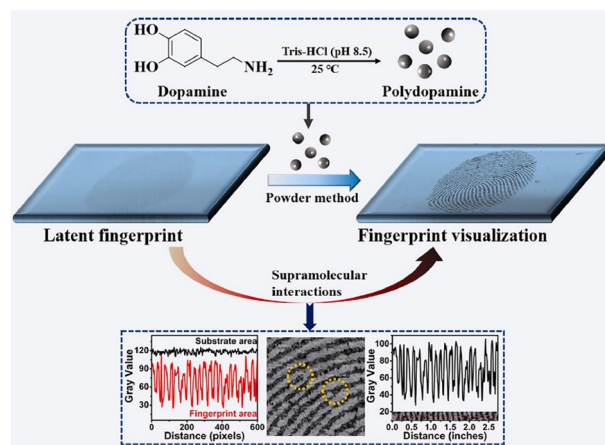


图8 聚多巴胺粉末的血指印可视化过程示意图^[70] (网络版彩图)

Figure 8 Illustration of the polydopamine-based fingerprint powder for blood fingerprint visualization ^[70] (color online).

总之, 目前基于新型有机荧光材料的指纹检测技术具有高灵敏度、强稳定性和良好的DNA兼容性等卓越性能, 其在血指纹成像方面的相关研究虽然起步较晚, 但随着有机材料合成技术的不断进步, 未来这类血指纹检测方法有望获得更为广阔的发展前景。

4 新型检测设备

现代分析技术的引入极大地提升了血指纹检测的灵敏度, 目前已报道的血指纹检测设备主要包括高光谱成像仪、基质辅助激光解吸电离质谱以及扫描电化学显微镜。除血潜指印显色外, 基于这类设备的检测技术在血指纹成分分析以及遗留时间推断等方面亦具有显著优势, 有利于充分发挥血指纹的证据价值。

4.1 高光谱成像技术

光学方法作为一种非接触性和非破坏性手段, 往往是犯罪现场血痕检测的首选方法。近二三十年来, 随着数字成像和光谱测量技术的深度融合, 高光谱成像技术(HSI)不断发展完善。与传统光学成像方法只能获取二维平面数据不同, 高光谱成像技术基于传感器扫描获取对应场景中每个点的光谱信息, 可根据物体在不同波长下的光学特性, 测算并提供物体的空间和光谱信息, 形成由光谱维度、扫描带宽和扫描长度维度组成的“数据立方体”, 从而实现对物体的定位、定性和定量分析。

2014年, Li等^[71]采用HSI技术分辨了血液指印与其他九类红色污渍。该方法利用血红蛋白位于400~500 nm之间的Soret γ 谱带的特定吸收光谱, 以及不同物质可见波长反射率的差异实现指印污染物种类的区分, 且能够可视化白色滤纸表面1:512稀释的潜在血迹和红色基底上1:32稀释的潜在血迹, 具有极高的检测灵敏度。2016年, Cadd等^[72,73]通过实验进一步证实了HSI技术在血指纹检测方面的优越性: 在灵敏度方面, HSI技术能够在20倍稀释率下显现血指纹的细节特征, 且在1:15000的稀释条件下仍可检测到潜伏血迹的存在; 在陈旧指印检测方面, HSI方法可以清晰地显现遗留时间在6个月以内的血指纹; 在特异性方面, HSI方法能够有效区分6种油漆和11种其他红色或棕色物质形成的指印。同年, Cadd等^[74]证实HSI技术具有极高的特异性, 在白色瓷砖表面的性能优于酸黑1, 且其性能

不受化学增强方法的影响, 因此可适用于经化学方法处理后的血指纹。2021年, Zhuang等^[75]同样指出HSI技术能无损检测血迹种属并显现血指纹, 可用于案件现场种属鉴定的预实验。

在陈旧血指纹的显现与遗留时间推断方面, 2018年, Cadd等^[76]发现随着遗留时间的推移, 血红蛋白在Soret波段、 β 和 α 波段吸收峰强度明显下降, 且对数转换结果证明吸收光谱中525/550 nm 峰谷比值与遗留时间之间存在明显的规律性。该团队基于这一变化规律制作了红绿蓝假色标尺, 不同的比值决定了图像红、绿、蓝三色的分配(图9)。基于假色标尺, HSI方法能够简便地推断出指印的不同遗留时间。

上述研究证明了高光谱成像技术在血指纹特异性成像及遗留时间推断方面具有较高的准确性与良好的应用前景。随着研究的进一步开展, 高光谱成像技术也可能适用于检测血指纹中的其他生物成分, 如唾液、汗液、毒品毒物及特殊代谢物等。

4.2 基质辅助激光解吸电离质谱技术

近年来, 基质辅助激光解吸电离质谱(MALDI MS)由于其高灵敏度的特点被广泛用于各领域, 该质谱方法可选择分析(MALDI MSP)或成像(MALDI MSI)模式, 且能够与其他方法联用, 具有高灵敏度、高准确度、高分辨率与低成本的显著优势。

2014年, Bradshaw等^[77]基于MALDI MSP和MALDI MSI技术, 通过检测血红素和血红蛋白的质荷比以

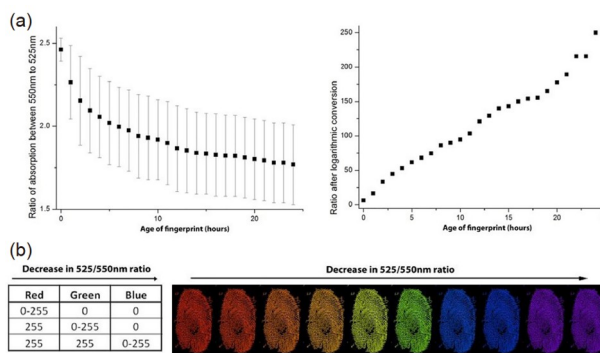


图9 (a) 24 h内时间对550和525 nm的吸收率(左)和对数转化率(右)的影响; (b) 基于525/550 nm比率使用红绿蓝产生的假色标尺^[76] (网络版彩图)

Figure 9 (a) Effect of time on the absorption ratio of 550 and 525 nm (left) and the logarithmic conversion (right) over 24 h; (b) Use of red-green-blue color to produce false color scales based on the 525/550 nm ratio ^[76] (color online).

探测指印中是否存在血液. 2018年, Lauzon等^[78]评估了银辅助激光解吸电离(AgLDI)和成像质谱(IMS)检测外源性物质的能力, 证实该方法可对常规化学试剂处理后的血指印进行成像, 从而解决多色基底表面痕量血液指印经常出现的对比度问题. 而后, Francese^[79]也详细论述了MALDI MS成像方法在法庭科学领域中的巨大潜力, 如不易产生假阳性结果、能够提供血指印的图像信息与化学信息、比茚三酮方法具有更高的灵敏度等.

2020年, Kennedy等^[80]发现MALDI MS技术在血液检测方面比金标准液相色谱-质谱法更为高效便捷. 而后, 该团队^[81]进一步证实, MALDI MSP技术可用于检测血红素和人类特异性血红蛋白肽标记物, 而MALDI MSI技术能够显示经化学试剂处理的纹线图案上的血红素并提供分子图像(图10). 实验从73%的回收样品中获得了可以用同一认定的DNA图谱, 这表明该方法具备一定的DNA相容性. 同年, Yeh等^[82]采用抗凝血剂稀溶液清洗表层血迹并回收下层的潜在指印, 而后使用基质辅助激光解吸/电离傅里叶变换离子回旋共振质谱(MALDI FT-ICR MS)比较化学清洗前后的指印成分变化. 结果表明, 基于该方法能够检测到至少

55%的指印残留物; 同时, 小汗腺残留物、苯酚等化合物在化学洗涤后的检测信号增强, 可用于指印的进一步成像. 2021年, Heaton等^[83]指出MALDI仪器在快速检测、识别血指印中6种血红蛋白变体(Hb var)方面具有良好效果, 可用于提供额外的嫌疑人身信息. 2022年, Kennedy等^[84]对基于MALDI MS的检测技术进行综合性评估, 指出在模拟真实情况的条件下, 其他生物成分的存在并不会妨碍该方法对人类血液的检测, 并证实了该方法与另外两种血液假定试验(卡斯特尔迈耶试验和鲁米诺试验)的相容性.

4.3 扫描电化学显微镜技术

相较于常用的光学显微镜方法, 扫描电子显微镜技术通常在特定物质成像方面具有更高的灵敏度. 2019年, Tian等^[85]运用扫描电化学显微镜(SECM), 开发了一种基于疏水聚(二氟乙烯)薄膜(PVDF)的血指印检测方法. 该团队选择 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 作为氧化还原介质, 参与血指印乳突纹线沉积物中电活性高铁血色原(hemichrome, HC)的化学反应(具体原理如图11所示). 实验中的商用疏水性PVDF膜不仅可作为导电基底, 亦可作为普通玻璃和多色钞票上的血痕增强材料. 此外, 该方法可对稀释1000倍的血液指印进行成像, 为微量血痕的高灵敏度检测提供了新的解决思路.

5 其他

5.1 Zar-Pro荧光条带

Zar-Pro荧光条带是Zarate^[86]于2010年申请的发明专利, 它由浸渍二氧化钛的白色尼龙转移膜组成, 基于二氧化钛与氨基酸、蛋白质间的亲和力黏附于指印表面. 荧光条带的固有荧光归因于一种被称为金属增强荧光的现象: 血液和其他蛋白质分泌物包含荧光团, 当荧光团被固定在某些金属附近时, 蛋白质内源性荧光团和金属之间的相互作用能够产生高强度的荧光并被光源激发, 从而有效增强血指印的乳突纹线图案. 该技术旨在解决复杂纹理或多色基底的背景干扰问题, 其灵敏度在1/100到1/1000之间, 且显现后的血印在保存了近两年后未产生明显变化或降解, 其荧光效果仍可用于指印分析; 同时, 该方法适用范围较广, 能够检测多种基底表面的血指印^[87].

然而, 据2018年, Oliver等^[19]报道, Zar-Pro条带虽

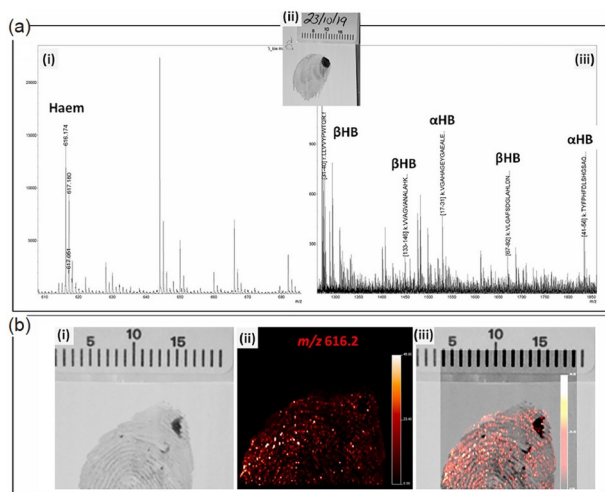


图 10 (a) (i) 血红素, (ii) 血红蛋白肽, (iii) 未处理的对照组血液样本的MALDI MS光谱; (b) (i) 光学图像, (ii) 在MALDI QStar Elite上获得的 m/z 616.2的血红素的MALDI MS图像, 以及(iii) 血红素的MS图像与NIN显影的光学图像的叠加^[81] (网络版彩图)

Figure 10 (a) MALDI MS spectra of haem (i) and haemoglobin peptides (ii) from an untreated control blood mark (iii). (b) (i) Optical image, and (ii) MALDI MS image of haem at m/z 616.2 acquired on the MALDI QStar Elite, and (iii) the overlay of the MS image of haem with the optical image of the NIN developed blood mark ^[81] (color online).

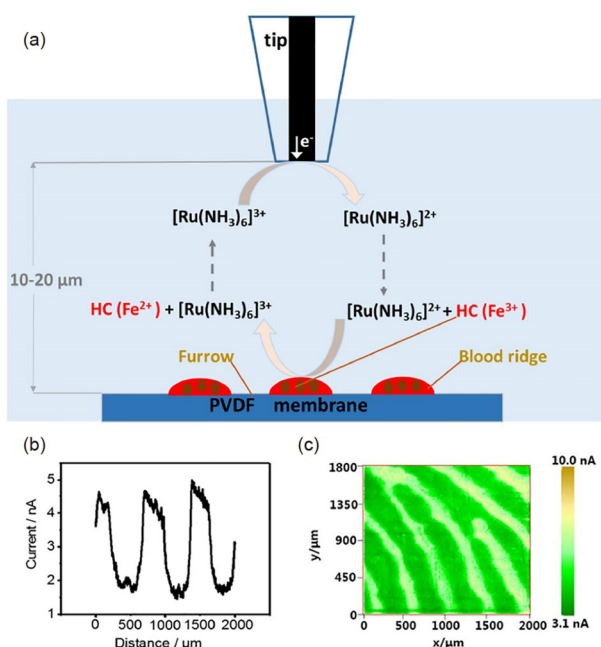


图 11 (a) 在 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 存在下PVDF膜上BFM(血指纹)的SECM成像原理示意图. (b) BFM/PVDF样品的X线扫描. 转换速率 $v = 30 \mu\text{m s}^{-1}$. (c) BFM/PVDF样品的SECM图像. 转换速率 $v = 400 \mu\text{m s}^{-1}$ [85] (网络版彩图)

Figure 11 (a) A schematic representation of the SECM imaging principle for label-free BFM on a PVDF membrane in the presence of $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. (b) X-line scan for the partial BFM/PVDF sample. Translation rate $v = 30 \mu\text{m s}^{-1}$. (c) SECM image of the partial BFM/PVDF sample. Translation rate $v = 400 \mu\text{m s}^{-1}$ [85] (color online).

可显现遗留时间为90天的血痕, 以及经OPD、匈牙利红、酸性黄7和AB处理后的指印, 但所获纹线细节特征质量较差.

5.2 柱状薄膜技术

柱状薄膜(CTF)技术显现指印的流程如下: 通过加热蒸发原料(多为纳米材料)产生蒸气, 并使其经由弹道发射至平台上的基底表面; 当平台围绕穿过质心的轴均匀快速旋转时, 上述蒸气在暴露的基底表面凝结并在指印表面形成薄膜, 从而实现指印可视化. 这项技术由Lakhtakia等[88]于2011年引入指印检测领域, 最初旨在获取汗潜指纹的拓扑结构并阐明重叠指纹的沉积顺序.

在适用性方面, Williams等[89]比较了CTF与真空金属沉积(VMD)两种相似技术在汗液和血液指印方面的显现效果, 发现CTF不直接作用于分泌物、不易受分泌物的量或沉积压力的影响, 且其适用范围更广. 此

外, CTF方法可同时可视化非多孔基底上血和非血部分的指印, 避免了不同检测方法间的相互干扰, 检测效果优于其他几类蛋白质染色类方法[90]. 在遗传物质兼容性方面, 据Plazibat等[91]报道, CTF技术在处理唾液指印和血液指印时, 不会影响后续的STR图谱分析; Goecker等[92]也证实了CTF技术不会导致明显的DNA降解. 2020年, Tiedge等[93]通过大规模平行测序和STR分析, 亦发现蒸发物材料的DNA分析未受抑制.

2023年, Alanazi等[94]开发了一种基于数字全息摄影(DH)与强度输运方程(TIE)的技术, 用于检索捕捉全息图的指印相位、提取沉积在CTF上的部分血指印的三维形貌. 该方法可显示指印的3级细节, 有效避免了单独使用TIE所导致的实验测量对齐误差; 其无需多波长照明, 能大幅缩减全息图的采集时间.

5.3 免疫反应试剂

免疫反应试剂是基于抗体-抗原的体外免疫反应, 特异性地靶定血指纹残留物中的特定物质组分, 从而达到血痕显现与增强目的的一类检测方法, 该方法能够良好地避免动物分泌物等杂质所导致的假阳性结果.

2018年, Liu等[95]利用抗hHb抗体修饰 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}$, Er, Gd荧光上转换纳米棒(UCNRs/anti-hHb), 使其对人类血液具有高度特异性和敏感性(图12). 结果表明, 所制备的试剂能够有效区分人类血液与猪血、鸡血; 其

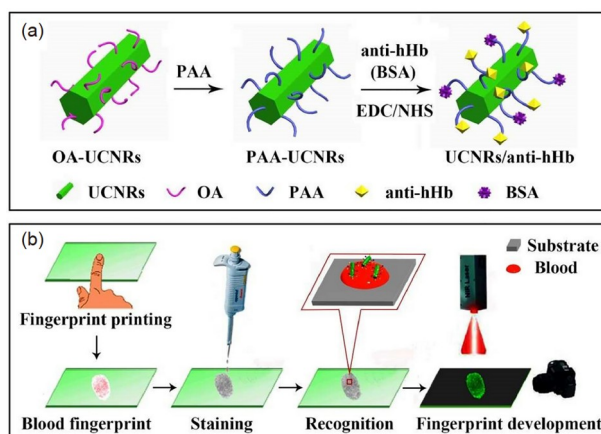


图 12 (a) UCNRs/anti-hHb的合成策略和(b)潜在人血指纹的特异性识别过程示意图[95] (网络版彩图)

Figure 12 Schematic illustrations of (a) the synthetic strategy of the UCNRs/anti-hHb and (b) specific recognition of latent human blood fingerprint [95] (color online).

与酸性黄7的对比实验也表明该试剂具有优良的抗背景干扰能力与较好的成像能力. 2019年, Xu等^[96]基于酶联免疫分析和模式识别相结合的方法检测血指纹. 该方法基于辣根过氧化物酶(HRP)修饰的抗体特异性识别血指纹中的蛋白质和其他成分; 同时, 鲁米诺和H₂O₂之间基于HRP催化发光, 并通过靶定人体免疫球蛋白G实现血指纹可视化. 该方法无需外部光源, 能够有效避免背景干扰.

6 总结与展望

血指纹检测技术是痕迹检验、微量物证检验和法医物证领域的交叉方向, 本文从常规血指纹检测试剂和其他新兴检测技术两方面主要回顾了血指纹检测方法及其自2011年以来的研究进展(网络版补充材料表S1和S2). 在此, 本文就上述检测方法进行总结与展望.

一方面, 当前常规化学试剂虽然已展现出较好的血指纹检测性能, 但其依然存在以下缺陷: (1) 血红素催化试剂反应过程中的过氧化氢浓度难以控制, 易导致冒泡、指纹纹线扩散或模糊不清; (2) 多数蛋白质染色试剂(除酸性黄7外)和氨基酸反应试剂生成的指纹纹线颜色较深, 在深色表面对比度较差; (3) 绝大部分常规试剂不具备荧光特性, 不适用于复杂多色的背景表面; (4) 常规化学试剂大都生产流程繁琐或具备一定生物毒性, 不宜长期接触及广泛运用. 由此可见,

在血指纹检测技术领域还存在较为广阔的进步空间与发展前景, 需要进一步探索并研发出操作便捷、对比度高、适用性广、检测性能卓越的新技术新方法.

另外, 随着化学分析、纳米材料、生物医学等领域的新兴技术与血痕检测进一步结合, 血指纹检测技术不再局限于血痕显影及种属认定等传统鉴定内容, 而是更为关注、强调其在遗留时间推断、内外源物质分析等方面的价值功能, 以获取更多侦查线索. 归功于超精细颗粒尺寸、卓越的荧光性能和表面功能化技术, 部分新兴显现材料往往具备更高的灵敏度、对比度、特异性与遗传物质兼容性. 此外, 高光谱、高分辨质谱、扫描电化学显微镜等设备的引入赋予了血指纹检测方法更高的灵敏度与更为优越的化学成像能力.

总之, 近来血指纹检测技术相关研究进展显著, 但部分科学问题和实践困境仍亟待解决. 未来该领域的研究前沿或将围绕7个方向寻求突破: (1) 研发灵敏度更高、特异性更强的多功能血指纹检测材料与技术方法; (2) 开展生物相容性有关机制研究, 更好地配合法医遗传学的检验工作; (3) 与现代分析技术深度融合, 以获取更多丰富的血指纹残留物内源性和外源性物质信息; (4) 血指纹遗留时间的推断方法; (5) 血足迹、血掌印等类似痕迹的检测方法; (6) 研发便携、高效、快速的现场血指纹检测装备; (7) 结合图像处理算法等人工智能技术, 进一步提升血痕检测的精度和功能性^[97].

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- Wang M, Ju JS, Zhu ZX, Sheng DP, Li M, Yuan CJ, Wu J. *Sci Sin Chim*, 49: 1425–1441 (in Chinese) [王猛, 鞠金晟, 朱中旭, 沈敦璞, 李明, 袁传军, 吴建. 中国科学: 化学, 2019, 49: 1425–1441]
- Wang R, Huang Z, Ding L, Yang F, Peng D. *ACS Appl Nano Mater*, 2022, 5: 2214–2221
- Peng D, He S, Zhang Y, Yao L, Nie W, Liao Z, Cai W, Ye X. *J Materiomics*, 2022, 8: 229–238
- Peng D, Zhao Z. *Spectrochim Acta Part A-Mol Biomol Spectr*, 2023, 299: 122827
- Strąkowski MR, Strąkowska P, Pluciński J. *Opt Lasers Eng*, 2023, 167: 107622
- Zhang Y, Xu B, Wang Z, Yang R, Zhu L, He W, Zhou G, Li J, Li J, Han Z, Hong Y, Wang S. *Anal Bioanal Chem*, 2023, 415: 4713–4723
- Yuan CJ, Li M, Sun JR, Lin TC, Wang M, Yin ZH, Zhi XC. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 324 (in Chinese) [袁传军, 李明, 孙见蕊, 林添春, 王猛, 尹梓航, 智晓晨. 中国科学: 化学, 2020, 50: 324–336]
- Zhou H, Chen H, Ma R, Li X, Du X, Zhang M. *J Electroanal Chem*, 2023, 936: 117387
- Zhang P, Xue M, Lin Z, Yang H, Zhang C, Cui J, Chen J. *Sens Actuatur B-Chem*, 2022, 367: 132049

- 10 Fu W, Chen Y, Liu K, Qiu B, Teng H, Xu Y, Yuan W, Yang W, Xu S, Zuo J, Wei C. *ACS Appl Nano Mater*, 2023, 6: 22673–22683
- 11 Bossers LCAM, Roux C, Bell M, McDonagh AM. *Forensic Sci Int*, 2011, 210: 1–11
- 12 Zhang MQ, Zhang T, Qin G, Zhang Y, Zhang XJ. *Chin J Appl Chem*, 2012, 29: 1–8 (in Chinese) [张美芹, 张亭, 秦刚, 张扬, 张学记. 应用化学, 2012, 29: 1–8]
- 13 Bleay S M, Croxton R S, De Puit M. *Fingerprint Development Techniques*. Hoboken: John Wiley & Sons Ltd., 2018
- 14 Cavalcanti DR, de Barros RM. *Brazilian J Forensic Sci*, 2016, 6: 47–60
- 15 Hussain J, Pounds C. *Forensic Sci Service Birmingham*, 1989, 653
- 16 Adler O, Adler R. *Biol Chem*, 1904, 41: 59–67
- 17 Holland VR, Saunders BC, Rose FL, Walpole AL. *Tetrahedron*, 1974, 30: 3299–3302
- 18 Caldwell JP, Kim ND. *J Forensic Sci*, 2002, 47: 332–340
- 19 Oliver S, Smale T, Arthur I. *Forensic Sci Int*, 2018, 288: 97–106
- 20 Passi N, Garg RK, Yadav M, Singh RS, Kharoshah MA. *Egyptian J Forensic Sci*, 2012, 2: 54–61
- 21 Farrugia KJ, Bandey H, Dawson L, Daéid NN. *J Forensic Sci*, 2013, 58: 1472–1485
- 22 Munro M, Deacon P, Farrugia KJ. *Sci Justice*, 2014, 54: 185–191
- 23 Akemann E, Bushong L C, Jones W M. *J Forensic Identif*, 2018, 68: 438–453
- 24 Streeting C A, Chaseling J, Krosch M N, Wright K. *Aust J Forensic Sci*, 2020: 1–11
- 25 Fox A, Gittos M, Harbison SA, Fleming R, Wivell R. *Sci Justice*, 2014, 54: 192–198
- 26 McCarthy D. *J Forensic Identif*, 2014, 64: 351–374
- 27 Praska N, Langenburg G. *Forensic Sci Int*, 2013, 224: 51–58
- 28 Caldwell JP, Henderson W, Kim ND. *J Forensic Sci*, 2000, 45: 785–794
- 29 Farrugia KJ, Savage KA, Bandey H, Ciuksza T, Nic Daéid N. *Sci Justice*, 2011, 51: 110–121
- 30 Pereira P. *J Forensic Identif*, 2014, 64: 43
- 31 Lee W, Hong S. *J Forensic Sci*, 2022, 67: 161–168
- 32 Farrugia KJ, Savage KA, Bandey H, Nic Daéid N. *Sci Justice*, 2011, 51: 99–109
- 33 Hong S, Seo JY. *Forensic Sci Int*, 2015, 257: 379–384
- 34 Bentolila A, Reuveny S A, Attias D, Elad M L. *J Forensic Identif*, 2016, 66: 13–21
- 35 Harush-Brosh Y, Levy-Herman Y, Bengiat R, Oz C, Levin-Elad M, Horowitz M, Faerman M. *J Forensic Sci*, 2021, 66: 1697–1703
- 36 Mattson P(Y), Bilous P. *Canadian Soc Forensic Sci J*, 2014, 47: 20–36
- 37 Tsai L, Lee C, Chen C, Lee JC, Wang S, Huang N, Linacre A, Hsieh H. *J Forensic Sci*, 2016, 61: S221
- 38 Corcoran E. *Present Boston Univ*, 2017: 10265262
- 39 Petretei D. *Probl Forensic Sci*, 2021, 120: 267–277
- 40 Frégeau C J, Germain O, Fournay R M. *J Forensic Sci*, 2000, 45: 354–380
- 41 Chingthongkham P, Chomean S, Suppajariyawat P, Kaset C. *Forensic Sci Int*, 2020, 307: 110119
- 42 Yang R, Lian J. *Forensic Sci Int*, 2014, 242: 123–126
- 43 Mangle MF, Xu X, de Puit M. *Sci Justice*, 2015, 55: 343–346
- 44 Lin S, Ip SCY, Lam T, Tan T, Yeung W, Tam W. *Int J Legal Med*, 2017, 131: 293–301
- 45 Kim D, Ryu H, Jeong S, Joo I, Hong S. *Anal Sci Technol*, 2021, 34: 122–127
- 46 Laurin N, Célestin F, Clark M, Wilkinson D, Yamashita B, Frégeau C. *Forensic Sci Int*, 2015, 257: 134–141
- 47 Chen HY, Liu L. *J People's Public Secur Univ China (Sci Technol)*, 2018, 24: 42–46 (in Chinese) [陈虹宇, 刘丽. 中国人民公安大学学报(自然科学版), 2018, 24: 42–46]
- 48 Bergeron J. *J Forensic Identif*. 2003, 53: 149
- 49 Bouwmeester M, Leegwater J, de Puit M. *J Forensic Identif*, 2016, 66: 289–302
- 50 Bouwmeester M, Gorré S, Rodriguez C, de Puit M. *J Forensic Identif*, 2011, 61: 353–362
- 51 Au C, Jackson-Smith H, Quinones I, Jones BJ, Daniel B. *Forensic Sci Int*, 2011, 204: 13–18
- 52 Peng D, Liu X, Huang M, Liu R. *Anal Lett*, 2018, 51: 1796–1808
- 53 Huang M, Peng D. *J Mater Sci*, 2021, 56: 5543–5554

- 54 Meng L, Ren Y, Zhou Z, Li C, Wang C, Fu S. *Forensic Sci Res*, 2020, 5: 38–46
- 55 Nthwane YB, Fouda-Mbanga BG, Thwala M, Pillay K. *ACS Omega*, 2023, 8: 26725–26738
- 56 Becue A, Moret S, Champod C, Margot P. *Forensic Sci Int*, 2009, 191: 36–41
- 57 Moret S, Bécue A, Champod C. *Forensic Sci Int*, 2013, 224: 101–110
- 58 Li Z, Wang Q, Wang Y, Ma Q, Wang J, Li Z, Li Y, Lv X, Wei W, Chen L, Yuan Q. *Nano Res*, 2018, 11: 6167–6176
- 59 Wang Y, Wang J, Ma Q, Li Z, Yuan Q. *Nano Res*, 2018, 11: 5499–5518
- 60 Li J, Zhu X, Xue M, Feng W, Ma R, Li F. *Inorg Chem*, 2016, 55: 10278–10283
- 61 Li BY, Zhang XL, Zhang LY, Wang TT, Li L, Wang CG, Su ZM. *Dyes Pigments*, 2016, 134: 178–185
- 62 Malik AH, Kalita A, Iyer PK. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 37501–37508
- 63 Fan Z, Zhang C, Chen J, Ma R, Lu Y, Wu JW, Fan LJ. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 15621–15632
- 64 Fan Z, Zhang C, Ma R, Fan L. *SN Appl Sci*, 2020, 2: 1–14
- 65 Zhang C, Fan Z, Zhan H, Zhou H, Ma R, Fan LJ. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 27419–27429
- 66 Barros HL, Stefani V. *Forensic Sci Int*, 2016, 263: 83–91
- 67 Barros HL, Mileski T, Dillenburg C, Stefani V. *Forensic Chem*, 2017, 5: 16–25
- 68 Barros HL, Stefani V. *J PhotoChem PhotoBiol A-Chem*, 2019, 368: 137–146
- 69 Wang Z, Zhang P, Liu H, Zhao Z, Xiong L, He W, Kwok RTK, Lam JWY, Ye R, Tang BZ. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 17306–17312
- 70 Li Y, Hu X, Yao H, Ye Y, Zhou J. *Dyes Pigments*, 2023, 219: 111597
- 71 Li B, Beveridge P, O'Hare WT, Islam M. *Sci Justice*, 2014, 54: 432–438
- 72 Cadd S, Li B, Beveridge P, O'Hare WT, Campbell A, Islam M. *Sci Justice*, 2016, 56: 181–190
- 73 Cadd S, Li B, Beveridge P, O'Hare WT, Campbell A, Islam M. *Sci Justice*, 2016, 56: 191–200
- 74 Cadd S, Li B, Beveridge P, O'Hare WT, Campbell A, Islam M. *Sci Justice*, 2016, 56: 247–255
- 75 Zhuang Y, Gao SH, Huang W, Cai NB. *J People's Public Secur Univ China (Sci Technol)*, 2021, 27: 1–9 (in Chinese) [庄园, 高树辉, 黄威, 蔡能斌. 中国人民公安大学学报(自然科学版), 2021, 27: 1–9]
- 76 Cadd S, Li B, Beveridge P, O'Hare W, Islam M. *J Imag*, 2018, 4: 141
- 77 Bradshaw R, Bleay S, Clench MR, Francese S. *Sci Justice*, 2014, 54: 110–117
- 78 Lauzon N, Chaurand P. *Analyst*, 2018, 143: 3586–3594
- 79 Francese S. *Aust J Forensic Sci*, 2019, 51: 623–635
- 80 Kennedy K, Heaton C, Langenburg G, Cole L, Clark T, Clench MR, Sears V, Sealey M, McColm R, Francese S. *Sci Rep*, 2020, 10: 17087
- 81 Kennedy K, Bengiat R, Heaton C, Herman Y, Oz C, Elad ML, Cole L, Francese S. *Forensic Sci Int*, 2021, 323: 110774
- 82 Yeh K, Burr WS, Stock NL, Stotesbury T. *Forensic Chem*, 2020, 20: 100274
- 83 Heaton C, Witt M, Cole L, Eyre J, Tazzyman S, McColm R, Francese S. *Analyst*, 2021, 146: 4290–4302
- 84 Kennedy K, Gannicliffe C, Cole LM, Sealey M, Francese S. *Sci Justice*, 2022, 62: 602–609
- 85 Tian L, Wang X, Zhao L, Shi M, Wang H, Zhang X, Zhang M. *Electrochem Commun*, 2019, 102: 89–93
- 86 Zarate J. Lifting and preserving bloody impressions for law enforcement. US Patent, 0040765A1, 2010-02-18
- 87 Zarate J, Morden C. *J Forensic Identif*, 2011, 61: 260–280
- 88 Lakhtakia A, Shaler RC, Martin-Palma RJ, Motyka MA, Pulsifer DP. *J Forensic Sci*, 2011, 56: 612–616
- 89 Williams SF, Pulsifer DP, Shaler RC, Ramotowski RS, Brazelle S, Lakhtakia A. *J Forensic Sci*, 2015, 60: 295–302
- 90 Williams SF, Pulsifer DP, Lakhtakia A, Shaler RC. *Canadian Soc Forensic Sci J*, 2015, 48: 20–35
- 91 Plazibat SL, Roy R, Swiontek SE, Lakhtakia A. *Forensic Sci Int*, 2015, 257: 453–457
- 92 Goecker ZC, Swiontek SE, Lakhtakia A, Roy R. *Forensic Sci Int*, 2016, 263: 132–138
- 93 Tiedge TM, McAtee PD, McCormick MN, Lakhtakia A, Roy R. *Forensic Sci Int-Genet*, 2020, 49: 102369
- 94 Alanazi N A, Banerjee P P, Faryad M, Lakhtakia A. *Optica Publishing Group*. 2023: HM2C. 4
- 95 Liu CM, Zhang LY, Li L, Li BY, Wang CG, Wang TT. *Dyes Pigments*, 2018, 149: 822–829
- 96 Xu L, Cao Z, Ma R, Wang Z, Qin Q, Liu E, Su B. *Anal Chem*, 2019, 91: 12859–12865
- 97 Butt MHF, Ayaz H, Ahmad M, Li JP, Kuleev R. A fast and compact hybrid CNN for hyperspectral imaging-based bloodstain classification. In: 2022 IEEE Congress on Evolutionary Computation. Padua, 2022: 1–8

Research progress in techniques for blood fingermark detection

Di Peng^{1,2*}, Zimin Zhang¹, Yonghong Zhang^{3*}

¹ Chongqing Forensic Scientific Key Laboratory for Higher Education, Criminal Investigation School, Southwest University of Political Science and Law, Chongqing 401120, China

² Engineering Research Center of Ministry of Education for Intelligent Justice, Chongqing 401120, China

³ Chongqing Key Laboratory of Drug Metabolism, School of Pharmacy, Chongqing Medical University, Chongqing 400016, China

*Corresponding authors (email: pengdi@swupl.edu.cn; zhyvonne26@cqmu.edu.cn)

Abstract: Blood fingermarks, as a common piece of evidence at crime scenes, play an important role in personal recognition, crime scene reconstruction, and criminal investigation. In recent years, with the deep integration of blood fingermark detection and new reagents, advanced materials, modern analytical methods, and immunological techniques, the sensitivity, specificity, contrast, and applicability of blood fingermark detection have continuously improved. Moreover, greater breakthroughs have been made in the analysis of endogenous and exogenous fingermark components, the compatibility of touch DNA, and the identification of fingermark aging time. This paper outlines the research progress in blood fingermark detection technology both domestically and internationally, which includes not only traditional chemical reagents based on the mechanism of haem catalysis, protein staining and amino acid reaction, but also emerging methods based on novel materials and devices. A brief analysis of the advantages and disadvantages of each method is discussed, and finally, a prospective outlook is presented on the challenges and future prospects of existing techniques, aiming to offer guidance for scholars and practitioners in forensic science.

Keywords: haem catalytic reagent, protein staining reagent, nanometer materials, hyperspectral imaging, blood fingermark, forensic science

doi: [10.1360/SSC-2024-0019](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0019)